Die Dampfdrucke von trocknem NH_4Cl und gewöhnlichem NH_4Cl, NH_4Br und NH_4I

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

eingereicht

und mit Genehmigung derselben veröffentlicht

von

F. M. G. Johnson.

Dienstag, den 21. Juli 1908, Vormittag 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

Vortrag:

„Die katalytische Wirksamkeit des Wassers"

und

Promotion.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Breslau 1908.

Buchdruckerei H. Fleischmann

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Ladenburg**.

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 1. Juli 1908.

Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0111

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1906 bis April 1908 im chemischen Institute der königl. Universität Breslau ausgeführt.

Herr Prof. Dr. **R. Abegg**

regte mich zu meiner Arbeit an und unterstützte mich bei ihrer Ausführung aufs freundlichste. Das liebenswürdige Interesse, das er meinen Studien entgegengebracht hat, die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und seine stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung verpflichten mich ihm zu dauerndem herzlichem Dank.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des chem. Instituts

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für sein Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen. Auch meinen übrigen Herren Lehrern, vor allem Herrn

Prof. Dr. O. Lummer

sowie den Herren

Prof. Dr. C. Hintze,

Privatdozent Dr. O. Sackur

und

Dr. G. Baumann

bleibe ich herzlich dankbar für reiche wissenschaftliche Anregung und stetes freundliches Interesse und Wohlwollen.

„Der Dampfdruck von trocknem Salmiak."

Wie bekannt hat jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Dampfdruck. Mit anderen Worten, wenn eine Substanz im Gleichgewicht ist mit ihrem Dampf, ist die Zahl der Dampfmolekeln, die sich in der Zeiteinheit zu flüssiger oder fester Substanz kondensiert, gleich der Zahl der Molekeln, welche von der Substanz in derselben Zeit in die Dampfphase hineingesandt werden.

Wir wollen nun den Fall betrachten, dass die Dampfphase in zwei neue Komponenten zerfällt. Wir bezeichnen die feste Substanz mit C, ihren undissociierten, d. h. ihren eigentlichen Dampf, mit C_0 und dessen Dissociationsprodukte mit C_1 und C_2. Liegt nun ein vollständiges Gleichgewicht

$$C \rightleftarrows C_0 \rightleftarrows C_1 + C_2$$

vor, so ist bei einer bestimmten Temperatur, C_0 konstant und in der homogenen Phase gilt das Gleichgewicht

$$C_1 \times C_2 = \text{konst.} \quad C_0 = \text{konst.}$$

Setzen wir nun voraus, dass das Gleichgewicht

$$C_0 \rightleftarrows C_1 + C_2$$

sich nur in Gegenwart eines Katalysators einstellt, so stellen wir uns die Frage, welches der Einfluss auf das Gleichgewicht

$$C \rightleftarrows C_0$$

sein wird, wenn das Gleichgewicht

$$C_0 \rightleftarrows C_1 + C_2$$

nicht erfüllt ist.

Der Zusammenhang einiger Resultate Bakers mit der vorliegenden Arbeit berührt in den folgenden Überlegungen Herr Prof. Abegg (Zeit. Phys. Chem.: 62 456 1908).

„Nach der bisher wohl allgemein angenommenen Theorie der heterogenen Gleichgewichte sollte die Konzentration des undissociierten Dampfes unabhängig von der Anwesenheit anderer Gase, auch der Dissociationsprodukte, bei gegebener Temperatur eine unveränderliche Grösse sein. Man hätte demnach zu erwarten, dass auch bei absoluter Trockenheit, wo nach Bakers[1]) merkwürdiger Entdeckung der Salmiak nur in Gestalt undissociierter NH_4Cl-Molekeln verdampft, nur eine sehr geringe Dampfkonzentration sich einstellt.

Baker hat jedoch bei 360°[2]) nach dem Dumas-Victor-Meyerschen Verfahren die Dampfdichte von NH_4Cl bei Atmosphärendruck als undissociiert bestimmt. Diese Tatsache, die bisher noch niemand aufgefallen zu sein scheint, genügt bereits, um zu beweisen, dass Salmiak bei einer Temperatur, wo er als $NH_3 + HCl$ etwa 1 Atm. Druck erreicht (ca. 360°), auch als NH_4Cl zu ungefähr gleichem Dampfdruck gelangt. Die Konzentration der undissociierten NH_4Cl-Molekeln im Dampf ist also sicher

---

[1]) Trans. Chem. Soc. Lond. **73**, 422 (1898); **65**, 611 (1894).

[2]) In siedendem Hg.

viel grösser bei vollkommener Trockenheit als unter gewöhnlichen Bedingungen, wo die Dissociationsprodukte mit entstehen.

Es liegt somit zweifellos ein Widerspruch gegen die übliche theoretische Auffassung der heterogenen Gleichgewichte vor. Diesen experimentell sicher zu stellen und weiter zu verfolgen, erschien mir dringend erforderlich. Dampfdruckmessungen von dissociierendem, wie nicht dissociierendem Salmiak und gleichzeitige Dampfdichtebestimmungen mussten entscheidend sein.“

Es schien daher wichtig, das Gleichgewicht

$$NH_4Cl \text{ (fest)} \rightleftarrows NH_4Cl \text{ (undissoc. Gas)}$$

bei Abwesenheit von NH_3 und HCl, also im absolut trockenen Zustand, bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Zur Sicherstellung des Ausbleibens der Dissociation mussten natürlich an dem Dampf zugleich Dichtebestimmungen ausgeführt werden.

Die kombinierten Bestimmungen geschahen in einem Apparat, bei dem die Dämpfe nur mit Glas in Berührung kommen, da Quecksilber und andere Barometerflüssigkeiten sowohl wegen des Angriffs durch die Dämpfe als wegen ihres Dampfdrucks nicht anwendbar sind.

Der hierzu konstruierte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. Seinen wesentlichen Teil zeigt Fig. 2. Er besteht nach dem Prinzip des Ladenburg-Lehmannschen Manometers[1]) aus einer flachen Glasrohrspirale, deren innerer Teil mit dem Verdampfungsgefäss kommuniziert, während der äussere dicht in ein Mantelgefäss eingeschlossen ist.

---

[1]) Verh. d. Physik. Ges. **8**, 20 (1906).

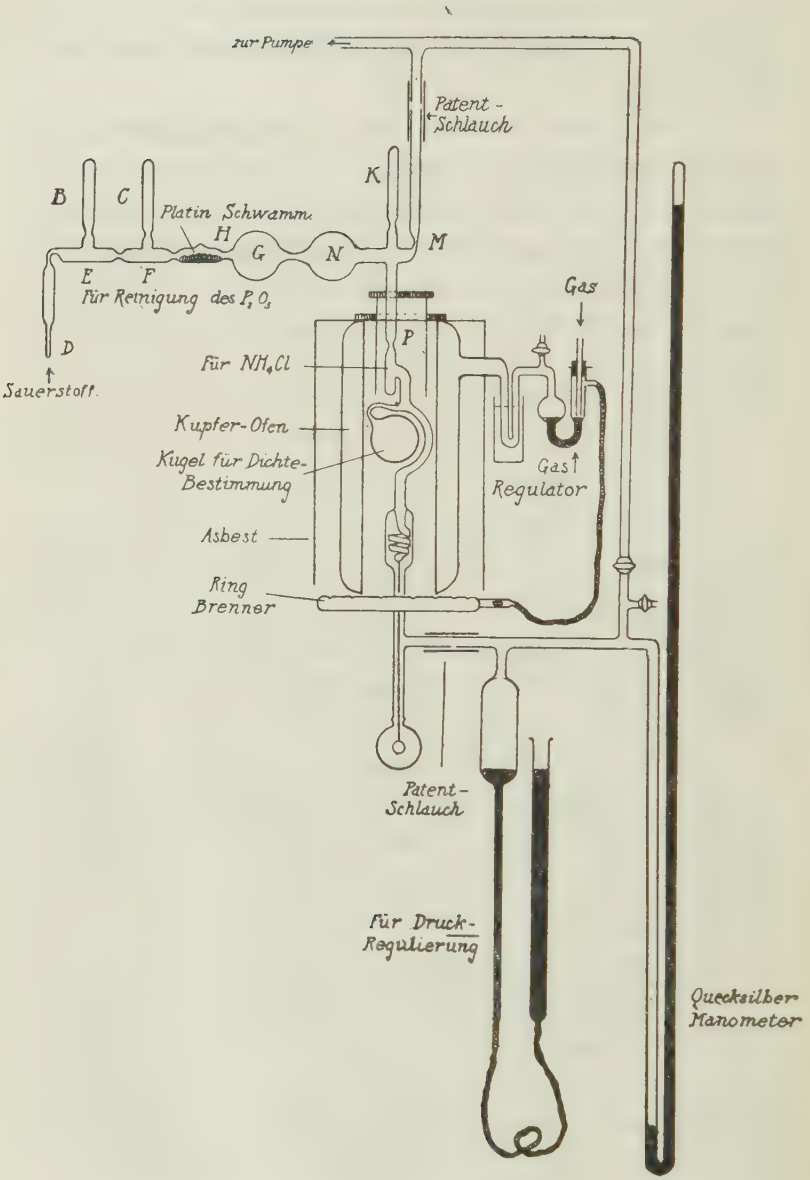
zur Pumpe
Patent-Schlauch
K
B
C
Platin Schwamm
H
G
N
M
E
F
Für Reinigung des P_2O_5
D
Sauerstoff
Gas
P
Für NH_4Cl
Kupfer-Ofen
Kugel für Dichte-Bestimmung
Gas Regulator
Asbest
Ring Brenner
Patent-Schlauch
Für Druck-Regulierung
Quecksilber-Manometer

Fig. 1.

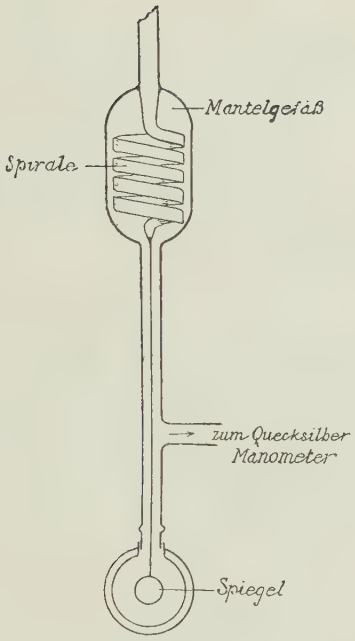

Fig. 2.

In diesem kann der Druck der Luft durch Pumpen beliebig verändert werden. An das geschlossene Ende der Spirale ist ein feiner Glasstab angeschmolzen; er trägt am unteren Ende einen Spiegel, dessen Drehung mit Fernrohr und Skala verfolgt werden kann. Der obere Teil des Mantelgefässes und die ganze Spirale befindet sich gemeinsam mit dem Salmiakvorratsgefäss im Heizofen.

Der Dampfdruck des Salmiaks dreht die Spirale auf, wachsender Druck im Mantelgefäss dreht sie zusammen. Statt die Drehungswinkel der Spirale in Drucken zu eichen, wurde vorgezogen, die durch Adjustierung des äusseren Druckes auf den Nullpunkt einzustellen, der Gleichheit von innerem und äusserem Druck entspricht. Letzterer wurde am Barometer direkt abgelesen.

Mit dem Innenraum der Spirale kommunizierte ausser dem Salmiakgefäss noch eine etwa 30 ccm. fassende Kugel die bei bestimmter Temperatur im Laufe einer Serie von Dampfdruckbestimmungen mittels einer elektrisch erhitzten Platindrahtschlinge abgeschmolzen wurde. Die Untersuchung des Kugelinhalts ergab dann die Dampfdichte.

Die Nullstellung der Glasspirale ist von der Temperatur wegen der Ausdehnung nicht unabhängig und wurde für jede der benutzten Spiralen im offenen Zustand des Apparates oder bei beiderseitigem Vakuum festgestellt. Quarzspiralen, die ich auch herstellen konnte, sind von dieser Nullpunktvariation durch die Temperatur jedenfalls frei. Wegen der Kostspieligkeit des Materials konnte für meinen Zweck, der nur Temperaturen bis ca. 360° erforderte, von der Verwendung von Quarzglas abgesehen werden. Der Apparat wurde aus schwerschmelzbarem Glas zusammengeblasen.

Die Druckempfindlichkeit der Spirale wächst mit der Anzahl der Windungen, mit ihrer abnehmenden Wandstärke und mit der Abweichung ihres Querschnitts von der Kreisform. Die von mir verwendeten Spiralen liessen eine Druckvariation von der Grössenordnung 1 mm. Hg sicher messen. Die Nullpunktsvariation erfolgte linear mit der Temperatur.

Die Spirale, die Kugel und das NH_4Cl-Rohr sind von einem doppelwandigen kupfernen Heizmantel umschlossen. Die Ausdehnung und Zusammenziehung der Luft zwischen den Wänden dient dazu, die Gaszufuhr des Brenners zu regulieren, die Temperatur konnte so auf $\pm 1^0$ konstant erhalten werden. Das untere Ende des Mantels wurde mit Asbestwolle vollgestopft. Das obere Ende wurde mit Asbestwatte bedeckt. In die Asbestbedachung ist noch ein engerer Kupfercylinder eingelassen, welcher ein wenig über den Asbest hinausragt. Dieser Zylinder ist unten geschlossen mit Asbestwolle und oben mit Asbestpappe. Der Zweck dieser Einrichtung war, die Temperatur des NH_4Cl-Rohres etwas niedriger zu erhalten als die übrigen Teile des Apparates. Der Kupfermantel war umgeben mit einem Asbestzylinder, der unten offen war. Die Temperatur im Innern des Mantels und im Kupferzylinder wurde mit Hg-Thermometern abgelesen. Für höhere Temperaturen wurde ein mit Stickstoff gefülltes Hg-Thermometer benutzt. Um die Thermometer zu eichen, wurde die bereits wohlbekannte Dampfdruckkurve des Quecksilbers aufgenommen.

Die Erprobung des Apparates geschah mit Jod, dessen Dampfdruckkurve von Ramsay und Young[1]) auf anderem Wege festgestellt war.

---

[1]) Trans. Chem. Soc. **49**, 453 (1886).

Ich fand folgendes:

Jod

Temp.	Druck im mm. Hg
80,5°	14,0
115,5	90,5
123,5	124,0
162,5	410,0
178,5	617,0

Wie Fig. 3 zeigt, ist die Übereinstimmung mit Ramsay und Young vollkommen.

Das zum Trocknen des NH_4Cl notwendige P_2O_5 musste gemäss Bakers[1]) Erfahrungen mit besonderen Vorsichtsmassregeln hergestellt werden. Die benutzte Methode war folgende:

Der ganze Apparat wie ihn Fig. 1 zeigt, wurde zuerst evakuiert und in Kommunikation mit dem Trockengefäss der Pumpe (gewöhnliches P_2O_5) für mehrere Stunden auf 300° erhitzt, um alle Feuchtigkeit von den Glaswänden zu entfernen. Das Röhrensystem, welches aus dem Heizraum hinausragte, wurde mit einer Bunsenflamme erhitzt. Dann wurde trockne Luft eingelassen, die Rohre B und C geöffnet und durch sie P_2O_5 in E und F eingebracht. B und C wurden dann an der Verengung abgeschmolzen. Nun wurde Rohr D geöffnet und über P_2O_5 sorgfältig getrockneter Sauerstoff in schwachem Strom eingeleitet. Das P_2O_5 in F wurde dann schwach erhitzt, während das Platin zwischen F und G mit einer Bunsenflamme zur Rotglut gebracht wurde. Hierdurch sublimiert das P_2O_5 aus F über das erhitzte Platin in das Gefäss G.

---

[1]) ibid. 73, 422 (1898).

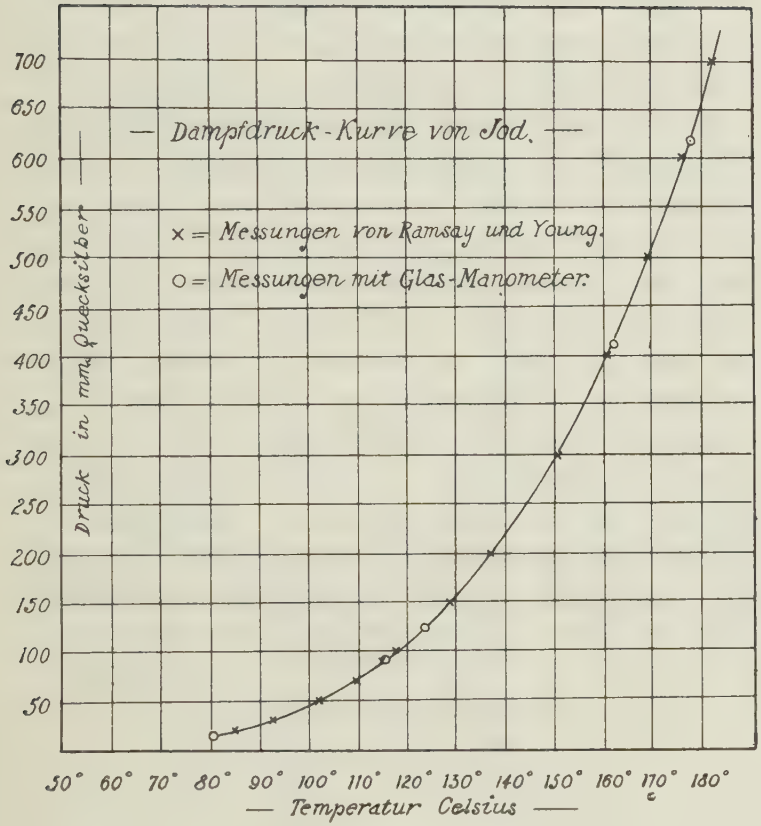
— Dampfdruck-Kurve von Jod. —
× = Messungen von Ramsay und Young.
○ = Messungen mit Glas-Manometer.
— Druck in mm Quecksilber —
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
30° 60° 70° 80° 90° 100° 110° 120° 130° 140° 150° 160° 170° 180°
— Temperatur Celsius —

Fig. 3.

Diese Methode wird von Shenstone[1]) empfohlen. Dann wurde bei H abgeschmolzen, bei K geöffnet und NH_4Cl eingebracht. (Das zur Verwendung gelangende NH_4Cl war sorgfältig durch Kochen mit verdünnter HNO_3 und fünfmaliges Umkrystallisieren gereinigt worden. Es wurde dann noch zweimal sublimiert). Nun wurde das Rohr K an der Verengung abgeschmolzen. Der Apparat wurde dann durch M evakuiert und (mit Ausschluss der das P_2O_5 und NH_4Cl enthaltenden Teile) erhitzt. Die Verbindung mit der Hg-Pumpe wurde dann durch Abschmelzen bei M gelöst, und man liess den Apparat zwei Tage lang stehen. Das P_2O_5 in G wurde dann nach N überdestilliert, und jetzt wurde G abgeschmolzen. Man liess dann den Apparat ungefähr 5 Wochen stehen um das NH_4Cl vollständig zu trocknen. Das P_2O_5 wurde dann durch Abschmelzen bei P entfernt. Nun wurden die Dampfdrucke des so getrockneten NH_4Cl zunächst eilig und nicht mit grösster Genauigkeit bestimmt wegen der Möglichkeit, dass vielleicht eine langsame Dissociation einträte. Sie ergab folgende Zahlen:

NH_4Cl (trocken)

Temp.	Druck in mm. Hg
19°	0
212	9
262	61
288	150
336,5	628

Nun wurde zur Dampfdichtbestimmung die Kugel abgeschmolzen

[1]) Trans. Chem. Soc. 63, 475 (1893).

Temp. des NH_4Cl 323°
Temp. der Kugel 345°
Dampfdruck des NH_4Cl 420 mm.
Vol. der Kugel 27,75 ccm.

Menge des NH_4Cl in der Kugel[1]) 0,28 Millimol.

Unter diesen Bedingungen liefert hiernach:

1 Mol (= 53,5 g.) NH_4Cl fest 1,08 Mol Gas,

also praktisch keine Dissociation[2]).

Dann wurde der Dampfdruck des im Apparat gebliebenen NH_4Cl sorgfältig bestimmt.

NH_4Cl (trocken)

Temp.	Druck in mm. Hg
19°	0
256	57
284	156
332	540

Der Apparat wurde dann geöffnet. Hierdurch drang Feuchtigkeit ein, eine andere Kugel wurde angeschmolzen, der Apparat von neuem evakuiert und eine neue Dampfdruck- und Dampfdichtebestimmung in derselben Weise ausgeführt.

Temp. des NH_4Cl 323°
Temp. der Kugel 345°
Dampfdruck des NH_4Cl 420 mm.
Vol. der Kugel 28,15 ccm.

Menge des NH_4Cl in der Kugel 0,155 Millimol.

Hiernach liefert:

---

[1]) Die Menge des NH_4Cl wurde titrimetisch nach Vollhard mit 0.01-norm. $AgNO_3$ bestimmt.

[2]) Zwei andere ebenso durchgeführte Versuche ergaben nach fünf- und neunwöchiger Trocknungszeit noch vollständige Dissociation.

1 Mol NH_4Cl fest 1,98 Mol Gas, d. h. vollständige Dissociation.

Die Dampfdrucke eines NH_4Cl-Präparates, das nur einen Tag getrocknet war, ergaben sich folgendermassen.

NH_4Cl (gewöhnliches)

Temp.	Druck in mm. Hg
211°	9
245,5	43
261,0	71
287,5	167
307,0	286
332,0	544
345,0	784

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Ramsay und Young[1]) erhaltenen überein.

Temp.	Druck in mm.
200	9,1
223	18,1
261,3	72,5
271,1	99,4
280,7	144,4
290	188,5
300	250,6
310	342,4
320	444,7
340	759,6

Zum Vergleich diene Fig. 4.

Hieraus geht hervor, dass trockenes NH_4Cl offensichtlich denselben Dampfdruck hat wie gewöhnliches, d. h. wenn das Gleichgewicht

[1]) Phil. Trans. **177**, 71 1886.

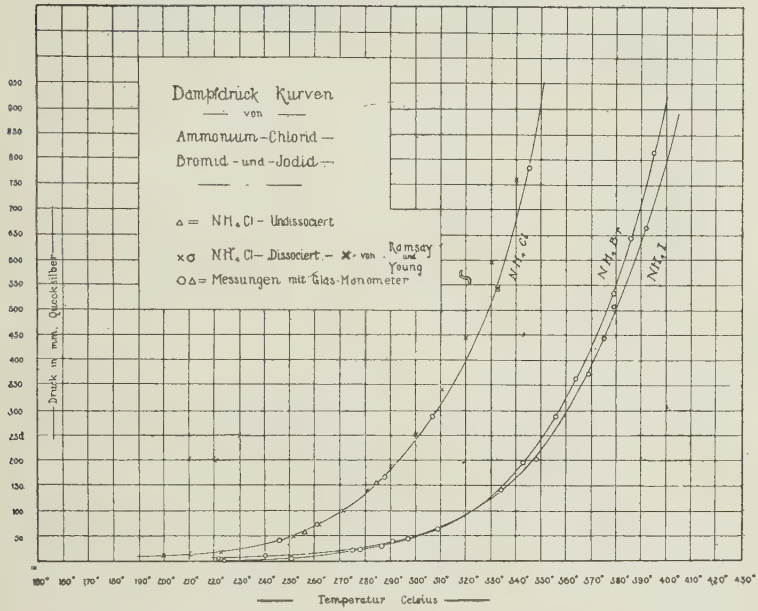
Dampfdruck Kurven
von
Ammonium-Chlorid —
Bromid - und - Jodid —
Δ = NH₄Cl – Undissociert
×σ NH₄Cl – Dissociert – ×+ von Ramsay und Young
○Δ = Messungen mit Glas-Monometer
Druck in mm. Quecksilber
Temperatur Celsius
NH₄Cl
NH₄Br
NH₄I

Fig. 4.

$$NH_4Cl \text{ (undissoc.)} \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

sich nicht eingestellt hat, ist der Druck des undissociierten NH_4Cl-Dampfes gleich dem Gesamtdruck der Dissociationsprodukte $NH_3 + HCl$ (undissociiertes NH_4Cl). Dass trockenes NH_4Cl einen so hohen Dampfdruck hat, ist schon aus Bakers Resultaten zu ersehen, da zur Ausführung seiner Dichtebestimmungen der Druck des undissociierten NH_4Cl wenigstens eine Atmosphäre gewesen sein muss.

Theoretische Diskussionen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von C. van Rossem[1]) wird ein ganz ähnlicher Fall diskutiert, nämlich der, dass die Dissociation eines verdampfenden Stoffes nur langsam vor sich geht. Er gelangt zu dem Schluss, dass in diesem Falle der gesamte Druck P nicht eher erreicht wird, als bis das ganze System ins Gleichgewicht gelangt ist.

($P = p_0 + p_1 + p_2$ wo p_0 p_1 und p_2 die Partialdrucke von C_0, C_1 und C_2 sind), ganz so wie wir es nach den obigen Darlegungen als Folgerung der herrschenden Theorie angenommen haben. Wenn das Gleichgewicht von C_0 mit C_1 und C_2 noch nicht erreicht ist, dann ist P kleiner als im Fall des Gleichgewichts, d. h. bei einer bestimmten Temperatur ist p_0 konstant, indem es nur von C bestimmt wird und nicht abhängig von C_1 und C_2 resp. deren Partialdrucken p_1 und p_2 ist. Das wird durch die Versuche Naumanns erwiesen[2]). Van Rossem schreibt: „Er fand bei Naphtalin, dass in einem Torricellischen Vakuum das Gleichgewicht zwischen der festen Substanz und deren Dampf sich schon nach 10 Minuten

[1]) Zeit. Phys. Chem. **62**, 251 1908.

[2]) Lieb. Anm. 160, 5 1871.

einstellte; ebenso benötigt C_2 Cl_6 dieselbe Zeitdauer für die Erwärmung bis auf die Temperatur des umgebenden Mantels. Bei einem langsam sich einstellenden Gleichgewicht darf man sich den Stoff auch momentan zu undissociierten Molekeln vergast und die später eintretende Druckerhöhung von der fortschreitenden Dampfdissociation verursacht denken. Dass das Dissociationsgleichgewicht sich zuweilen erst nach Tagen einzustellen vermag, zeigen seine Versuche mit Ammoniumcarbamat aufs deutlichste."

Ramsay und Young[1]) haben die Dampfdrucke verschiedener Substanzen nach zwei Methoden bestimmt. Bei der einen Methode lässt man die Substanz rasch in den Dampfzustand übergehen; bei der anderen verstrich genügend Zeit, dass sich das Dissociationsgleichgewicht vollständig einstellen konnte. In dem ersten Falle erhielten sie eine Sublimationskurve von C_0 und im zweiten Falle eine Dissociationskurve von $C_0 + C_1 + C_2$. Es gelang, Aldehydammok, Phtalsäure, Bernsteinsäure, Butylchloralhydrat, Chloralhydrat, Chloralmethylalkoholat, Chloraläthylalkoholat, Eisessig, Kampfer und Salmiak zu untersuchen.

„Für Salmiak, Kampfer und Eisessig erwiesen sich die Dissociationsdruck- und Sublimationstemperaturlinie identisch. Bei den andern Stoffen aber zeigten sich grosse Abweichungen. So wurde bei Aldehydammoniak eine wohl definierte Sublimationslinie gefunden, die nicht den mindesten Zusammenhang mit der Dissociationslinie zeigt."

Diese Abweichung muss darauf zurückgeführt werden, dass die Dampfdrucke der Dissociationsprodukte des Aldehydammoniaks nur langsam hinzukommen. (Van Rossem).

---

[1]) Phil. Trans. 177, 1886.

Es ist also einleuchtend, dass wenn die Dampfdissociation solcher Substanzen ausbliebe, der Totaldruck unter sonst gleichen Bedingungen kleiner sein würde, als wenn die Dissociation eintritt. Wir wissen nicht, ob Salmiakdampf schneller dissociiert als Aldehydammoniakdampf. Nehmen wir an, dass die Dissociation langsam verläuft. Man müsste dann annehmen, dass im Falle die Dissociation ganz verhindert wird, der Totaldampfdruck, entgegen der Theorie, für Sublimation und Dissociation identisch wäre.

Wenn wir indessen annehmen, dass die Dissociation momentan vor sich geht, so ist es leicht zu verstehen, dass schnelle und langsame Verdampfung die gleiche Kurve ergeben, da in beiden Fällen das Dissociationsgleichgewicht eintritt.

Ramsay und Young beobachteten, dass dieselbe Sublimationskurve erhalten wurde, wenn Luft, Ammoniak oder Salzsäure benutzt wurden, den Druck in ihrem Apparat zu erzeugen. Es sei daran erinnert, dass man die feste Substanz schnell verdampfen lies. Das druckerzeugende Sperrgas kommt dann weder in Berührung mit der festen Substanz, noch ändert es die Konzentration der Gase in der Nähe der Substanz, da diese nicht Zeit haben, die Zusammensetzung des ursprünglichen Dampfes der fortwährend verdampfenden Substanz durch Diffusion zu verändern. Wenn also das Gleichgewicht zwischen NH_4Cl-Gas und $NH_3 + HCl$ augenblicklich erreicht wird, dann können die Dissociations- und die scheinbare Sublimationskurve zusammenfallen wie Ramsay und Young beobachtet haben, ohne dass diese Resultate im Widerspruch mit der Theorie stehen.

Es ist lange bekannt, dass Wasserdampf katalytisch wirksam ist. Von Baker[1]) wurde mehrfach festgestellt, dass NH_4Cl bei absoluter Trockenheit undissociiert verdampft, Wasserdampf scheint also in diesem Falle als Katalysator zu fungieren, da sich in seiner Abwesenheit das Gleichgewicht nicht einstellt. Auch in anderen Fällen ist seine katalytische Wirksamkeit beobachtet worden. Eine Anzahl Forscher hat sich mit ähnlichen Erscheinungen beschäftigt. Wanklyn[2]) fand, dass trocknes Chlor sich nicht mit Natrium verbindet, selbst wenn dieses bis zum Schmelzpunkt erhitzt wird. Cowper[3]) fand, dass trocknes Magnesium nicht von Chlor angegriffen wird. Silber und Wismut werden nur sehr langsam angegriffen. Zinn wurde etwas angegriffen, Arsen, Antimon und Quecksilber reagieren wie unter gewöhnlichen Bedingungen. Die Einwirkung von trocknem Chlor, Brom und Jod auf trocknes Quecksilber hat Shenstone[4]) zum Gegenstand einer sorgfältigen Untersuchung gemacht; er fand, dass die Abwesenheit von Wasserdampf ohne Einfluss war.

In vielen, vielleicht in allen Fällen gehen Reaktionen welche in Gegenwart von Wasserdampf verlaufen, bei dessen Fehlen ebenfalls vor sich, nur viel langsamer, z. B. Rose[5]) fand bei seiner Untersuchung über den Dissociationsdruck des Goldchlorürs, dass im allgemeinen das Gleichgewicht in weniger als einer Stunde erreicht war, dass dagegen nach zwei- bis sechswochenlangem

---

[1]) Trans. Chem. Soc. 65, 611, 1894.

[2]) Chem. News. **20**, 271.

[3]) Trans. Chem. Soc. 43, 153, 1883.

[4]) Trans. Chem. Soc. 71, 471, 1897.

[5]) Trans. Chem. Soc. 67, 881, 1895.

Trocknen das Maximum des Dissociationsdruckes noch nicht nach mehrstündigem Erhitzen eintrat.

T. T. van Laar[1]) hat auf mathematischem Wege zu zeigen versucht, dass ein Widerspruch hier nicht vorliegt. Er sagt:

„Bei solchen Gleichgewichten, wo durch Abwesenheit von Katalysatoren (hier die Feuchtigkeit) das Dissociationsgleichgewicht ausbleiben kann, ist nicht mehr der Partialdruck p_0, sondern der Totaldruck P für das Gleichgewicht massgebend. Und dieser Totaldruck ist der nämliche wie im Falle von wirklich eintretenden Dissociationsgleichgewicht.

Ist in letzterem Falle im Dampfe nur $NH_3 + HCl$ vorhanden, so kann man sich entweder denken, dass $NH_3 + HCl$, wegen des vollständigen, zyklischen Gleichgewichtes, direkt in festes NH_4Cl übergeht, oder dass erst im Dampf als Zwischenstufe jedesmal eine unendlich geringe Menge NH_4Cl gebildet wird, welche alsdann in die feste Phase übergeht. Und umgekehrt wird das aus der festen Phase kommende NH_4Cl sich augenblicklich vollständig in $NH_3 + HCl$ dissociieren.

Ist jedoch (bei ausbleibendem Gleichgewicht) im Dampf nur NH_4Cl vorhanden, so ist die Bildung von $NH_3 + HCl$ ausgeschlossen, dieselbe geschieht jedenfalls mit so ausserordentlicher Langsamkeit, dass ein Gleichgewicht

$$NH_4Cl \text{ fest}) \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

unmöglich ist, so dass das gasförmige NH_4Cl jetzt den Druck P haben wird, welcher im Normalfall den Totaldruck des Dampfes repräsentiert.

---

[1]) Zeit. Phys. Chem. 62, 194, 1908.

Ein etwaiges Übermass von zugesetztem NH_3 oder HCl oder von beiden wird keinen Einfluss auf den Wert von P ausüben, da weder NH_4Cl sich in $NH_3 + HCl$ spaltet, noch $NH_3 + HCl$ sich zu NH_4Cl verbindet. Der Druck der zugesetzten Gase addiert sich also teilweise zu dem gefundenen Wert von P und wir können mit grosser Gewissheit vorhersagen, dass Johnson bei seinen künftigen Experimenten keinen Einfluss des zugesetzten NH_3 oder HCl auf den Dampfdruck P des trocknen NH_4Cl konstatieren wird ebensowenig wie auf des feuchten NH_4Cl (α Dissociationsgrad) etwas verschieden von vorausgesetzt).“

Dass diese Schlüsse nicht mit der gegenwärtigen Theorie übereinstimmen ist klar. Betrachten wir z. B. eine analoge Substanz wie NH_4SH, welche von Jsambert[1]) gut studiert ist. Hier haben wir das Gleichgewicht

$$NH_4SH \text{ (fest)} \rightleftarrows NH_4SH \text{ (Dampf)} \rightleftarrows NH_3 + H_2S.$$

Bei einer Temperatur von 17,3° C. werden folgende Daten erhalten

	P	P_1	$P + P_1$
	15	15	30
Überschuss v. H_2S	10,3	21,4	31,7
	5,35	41,9	47,9
Überschuss v. NH_3	37,7	6,43	44,2
	41,6	5,59	47,2

Man sieht sofort, dass die Summe der Partialdrucke $P\ P_1$ von NH_3 und H_2S keineswegs konstant ist. Ob sich Salmiak ähnlich verhalten würde ist bisher noch nicht bekannt.

---

[1]) C. R. 92, 919; 93, 731, 1881. — 94, 958, 1882.

Ramsay und Young fanden, dass sich beim Erhitzen von NH_4Cl bei Gegenwart von Hg der Druck allmählig vermehrt. Da bei dem Angriff des Hg durch HCl Gas für jedes verschwindende Mol. HCl $^1/_2$ Mol. H entsteht, so muss jedenfalls eine allmählige Verdampfung von NH_4Cl stattfinden, da sonst der Druck sinken würde. Ob nun NH_4Cl nur so lange von neuem verdampfte, bis die Summe der Partialdrucke $NH_4Cl + NH_3 + HCl$ den alten Wert erreicht hat. Ob also im van Laar'schen Sinne die Druckvermehrung lediglich der Beimengung des indifferenten H_2 zu verdanken war, oder ob sich nach der Störung des Gleichgewichtes ein neues Gleichgewicht wie im Jsambert'schen Falle einstellte, für welches das Produkt $NH_3 xHCl$ massgebend ist, lässt sich auf Grund der Angaben von Ramsay und Young nicht entscheiden.

Dass die Hinzufügung von trocknem NH_3 oder HCl einen Einfluss haben konnte auf den Dampfdruck von trocknem undissociierten NH_4Cl ist nicht anzunehmen, da wie Baker und andere Forscher gezeigt haben trocknes NH_3 und HCl sich nicht vereinigen.

Eine einfache Erklärung nach einer bekannten Theorie ist nicht möglich. Möglicherweise besteht der Dampf von trockenem NH_4Cl aus Doppel-Molekeln wie $(NH_3)_2$ $(HCl)_2$ welche natürlich zusammen die Dichte haben würden, wie NH_4Cl.

Baker[1]) hat die Dichte von trockenem Hg bestimmt und fand als Mittel für drei Beobachtungen 216, statt 200.

---

[1]) Trans. Chem. Soc. 77, 646, 1900.

Dies deutet auf eine schwache Association ist aber noch nicht überzeugend.

Später fanden Baker und Baker[1]) noch, dass auch trocknes N_2O_3-Gas in hohem Masse polymerisiert war, während es sonst weitgehend dissociiert.

Es wurden daher auch einige Versuche gemacht um festzustellen ob trockenes AgCl, trockenes NH_3 zu absorbieren vermag, und ob das durch Absorption von NH_3 entstandene AgCl-Ammoniakat in trocknem Zustande beim Erhitzen NH_3 abgeben würde. Es wurde gefunden, dass im ersten Falle zwar Absorption, im zweiten Gasentwicklung stattfand, aber beide Vorgänge verliefen langsamer als unter gewöhnlichen Bedingungen. Da der für die Trocknung von NH_3, AgCl und Ammoniakat verwandte Apparat notwendig mit einigen Glashähnen versehen werden musste, welche vielleicht die Diffusion von Feuchtigkeit nicht völlig ausschliessen, war möglicherweise die absolute Trocknung noch nicht erreicht. Wir wollen denselben Versuch mit einem Apparat wiederholen, bei welchem Glashähne völlig vermieden sind. Es ist zu erhoffen, auf diese Weise Aufklärung zu erhalten über den Molekularzustand von NH_3, welches durch Dissociation eines vollkommen trockenen Salzes entstanden ist und hierdurch vielleicht eine Erklärung für das aussergewöhnliche Verhalten des NH_4Cl zu gewinnen.

„Die Dampfdrucke von NH_4Cl NH_4Br und NH_4I."

Von den obigen Stoffen ist NH_4Cl der einzige, dessen Dampfdruck schon Gegenstand früherer Untersuchungen gewesen ist. Die Zahl der bisherigen Dampfdruck-

---

[1]) Trans. Chem. Soc. **91**, 1862, 1907.

messungen mit Stoffen deren Dämpfe Quecksilber und andere Manometerflüssigkeiten angreifen, ist äusserst klein. Daher waren Dampfdruckmessungen meistenteils auf solche Stoffe beschränkt, die nur $CO_2 H_2O$ oder NH_3 entwickeln. Es schien uns daher von Interesse die Dampfdrucke von NH_4Br und NH_4I zu bestimmen, die dem NH_4Cl analog zusammengesetzt sind.

Der zur Verwendung gelangende Apparat war derselbe, den wir im ersten Teil beschrieben haben. Die Teile, welche zur Reinigung des P_2O_5 und zur Molekulargewichtsbestimmung gedient haben, wurde natürlich fortgelassen.

„NH_4Cl“

Die Messungszahlen sind bereits oben (S. 18) angegeben. Ihre graphische Darstellung liefert Fig. 4. Die Dampfdrucke von NH_4Cl sind schon von Horstmann[1]) und von Ramsay und Young[2]) bestimmt worden. Horstmann's Methode war etwas ungenau, und wir beschränken uns daher auf die Diskussion der Resultate von Ramsay und Young. Man ersieht aus der Figur dass ihre Drucke für alle Temperaturen etwas höher liegen als die mit dem Glasmanometer gemessenen. In ihrem Apparate kam der NH_4Cl-Dampf in Berührung mit Hg. Wie sie selbst gezeigt haben, wurde das Hg angegriffen und infolgedessen ein Ansteigen des Druckes beobachtet.

Sie zeichneten daher Zeit-Druckdiagramme, um die Ablesung zu korrigieren. Einige ihrer Resultate bei 320°

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **2**, 137, 1869.

[2]) Phil. Trans. 177, 71, 1886.

und bei 340° C. sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Temp. 320°C. Druckzunahme 1.0 mm. pro Minute.

Abgeles.Druck mm.	Berechn. Zuwachs	Korr. Druck	Zeit
449,2	0	449,2	0
451,1	5	446,1	5
457,2	11	446,2	11
463,1	17	446,2	17

Temp. 340°C. Druckzunahme 0,385 mm. pro Minute.

Abgeles.Druck mm.	Berechn. Zuwachs	Korr. Druck	Zeit
684,2	0	684,2	0
748,2	2,3	745,9	6
758,2	7,3	751,3	19
774,2	20,0	754,2	52
786,9	32,7	754,2	85
793,3	44,7	748,6	116

Wie sie nachgewiesen haben, ist dieser regelmässige Zuwachs auf die Einwirkung von HCl auf das Hg im Manometer zurückzuführen; gleichzeitig entsteht ein Überschuss von NH_3, und freies H. Der Apparat wurde vor Beginn einer Versuchsreihe so in Gang gesetzt, dass man eine beträchtliche Menge von Dampf ausströmen liess. Trotzdem scheint es möglich, dass die erste Ablesung zur Zeit 0′ noch etwas zu hoch ausgefallen ist, da jedenfalls ein kleiner Überschuss von NH_3 zugegen gewesen sein muss. Bei 340° schwanken auch die korrigierten Drucke in ziemlich weiten Grenzen.

Über den Molekularzustand des Dampfes.

NH_4Cl-Dampf kann als praktisch vollständig aus NH_3 und HCl bestehend betrachtet werden. Die Dampf-

dichte von NH_4Cl ist bei einer Temperatur von 350° C. von Deville und Troost[1]) einem Gemisch von NH_3 und HCl entsprechend gefunden worden.

Deville[2]) fand, dass bei der Mischung bei 350° C. von NH_3 und HCl Wärme entwickelt wird und wollte damit beweisen, dass Verbindung stattfindet.

Than[3]) fand indessen weder Wärmeentwicklung noch Volumkontraktion bei Mischung der Gase bei derselben Temperatur. Ramsay und Young[4]) fanden bei 280° bei der Hoffmann'schen Methode praktisch vollkommene Dissociation.

Die Verdampfungswärme

von Salmiak ist von verschiedenen Beobachtern gemessen worden.

Marignac[5]) fand 37,7 Cal. pro Mol. Thomsen fand 41,9 Cal. Favre und Silbermann berechnen den Wert zu 38,6 oder 39,7 Cal. Machen wir die Annahme, dass der Dampf vollständig dissociiert ist und berechnen wir die Verdampfungswärme nach der thermodynamischen Formel

$$\frac{d \log P}{dT} = \frac{Q}{2RT^2} =$$

mittelst der Methode der kleinsten Quadrate, aus unser gefundenen Dampfdruckkurve, so ergibt sich die Verdampfungswärme, zwischen 245,5° und 345° C. zu 37,8 Cal.

---

[1]) C. R. **56**, 895.

[2]) C. R. **59**, 1057, 1864.

[3]) Lieb. Anm. 131, 131, 1861.

[4]) Phil. Trans. 177, 71, 1886.

[5]) C. R. 67, 877, 1869.

„NH_4Br,“

Der Dampf dieses Salzes ist praktisch vollständig dissociiert. Deville und Troost[1]) fanden:

Temp.	440°	860°
Dampfdichte	1,67	1,71

berechnet für vollständige Dissociation 1,70 (Luft = 1)

Zur Dampfdruckbestimmung

verwandten wir NH_4Br von Kahlbaum.

Es wurde zuerst im Vakuum erhitzt um alle Spuren etwa anwesender flüchtiger Verunreinigungen zu beseitigen. Die Dampfdrucke sind folgende:

Temp.	Druck in mm.
224°	1,5
251	6,
275	21
278	23
296,5	43
309	63,5
343	195
356	289
364	363
379	532
386	645
395	813

Die Kurve zeigt Fig. 4.

Die Verdämpfungswärme, zwischen den Temperaturen 296,5° und 394° C. ergibt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, aus den Dampfdruck-Daten zu 45,4 Cal. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Thomsen direkt gemessenen 45,0 Cal.

---

[1]) C. R. 49, 259, 1859, 56, 891, 1863.

„NH_4I“

Der Dampf von NH_4I ist wie der von NH_4Cl und NH_4Br praktisch vollständig dissociiert. Deville und Troost (C. R. 49, 259, 1859; 56, 891, 1863) fanden nämlich

Temp.	440°	860°
Dampfdichte	2,59	2,78

berechnet für vollständige Dissociation in

$NH_3 + HI$ 2,50 (Luft = 1).

Das bei unsern Versuchen benutzte Salz war von Kalbaum bezogen und wurde ebenso wie das NH_4Br behandelt um freies J zu beseitigen, welches in beträchtlicher Menge bei Gegenwart von Feuchtigkeit in dem Salz entsteht.

Im Falle des NH_4I besteht eine Schwierigkeit, welche bei NH_4Cl und NH_4Br nicht zutage tritt, nämlich die, dass der HI d. h. eins der Dissociationsprodukte selbst in H und J dissociiert. Diese Dissociation geht jedoch nur langsam vor sich — Bodenstein[1]). Um zu sehen, welchen Einfluss sie auf den Dampfdruck haben werde, wurde NH_4I im Apparate zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 357° gehalten. In dieser Zeit wuchs der Dampfdruck um 20 mm.

Um daher den Einfluss dieser sekundären Reaktion zu vermeiden, wurden die Messungen so schnell wie möglich ausgeführt. Stets jedoch wurde eine kleine Menge freies J im Apparat beobachtet. Doch konnen die Messungen als ange nähert genau angesehen werden, da die obige Beobachtung über die zeitliche Zunahme des Druckes zeigt, dass der Fehler nur klein sein kann. Dies zeigte sich auch darin, dass nach Abkühlung des

[1]) Zeit. Phil. Chem. 13.

manometrischen Apparates kein erheblicher Druck ($H_2 \cdot NH_3$) zurückblieb.

Die Dampfdrucke sind folgende:

Temp.	Druck in mm.
171°	0
222	4,5
240	11
286	28
291	37,5
334	141,5
348	201
369	371
375	443
379	506
392	698

Die Kurve zeigt Fig. 4.

Die berechnete Verdampfungswärme für das Interval 286—392° C. beträgt 44,5 Cal. Durch direkte Messung fand Thomsen 43,5 Cal., ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit dem berechneten steht.

Der folgende tabellarische Vergleich ist von Interesse:

Q = Verdampfungswärme in Cal.

T_1 T_2 = Temp. bei welcher der Druck 750 resp. 200 mm beträgt.

	$\frac{Q}{T_1}$	$\frac{T}{T_2}$	Q ber.	Q beob.	
NH_4Cl	0,061	1,088	37,8	(37,7)	Marignac
				(41,9)	Thomsen
				(38,6)	Favre u.
				(37,7)	Silbermann
NH_4Br	0,066	1,078	45,4	45,0	Thomsen
NH_4I	0,066	1,075	44,5	43,5	Thomsen

Q ist natürlich für jedes Salz verschieden. Die Werte für $\frac{Q}{T_1}$ (Troutonsche Regel und $\frac{T_1}{T_2}$ (Regel von Ramsay und Young) zeigen gute Übereinstimmung.

Anhang.

Quecksilber-Pumpe.

Zum Evakuieren der in dieser Arbeit benutzten Apparate wurde die im folgenden beschriebene Pumpe benutzt. (Siehe Fig. 5). Man ersieht aus der Zeichnung, dass sie im Prinzip eine Töpler-Pumpe ist, die mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe automatisch funktioniert. A, B, C sind Kapillarröhren. Der Teil D ist in vergrössertem Massstabe in Fig. 6 gezeichnet. E leitet durch ein Rohr, welches mit P_2O_5 gefüllt ist, zu dem Apparat, der evakuirt werden soll. Bei der gewöhnlichen Töpler-Pumpe wird die Evakuierung bewirkt durch abwechselndes Heben und Senken von dem Hg in F, in dem man das Hg in einem beweglichen Gefäss, welches O entspricht, hebt und senkt. Bei dieser Pumpe wird dasselbe Resultat erreicht durch abwechselndes Steigen und Senken des Luftdruckes über dem Hg in O.

Dies wird auf folgende Weise erreicht. Beim Evakukuieren durch S steigt das Hg in L und C. Der Luftdruck über dem Hg in O sinkt gleichzeitig. Das Hg in F fällt. Wenn das Hg in L das Niveau x_2 erreicht, wird das Hg von dem Napf N durch die Kapillare C hinauf nach Q hineingezogen. Dann steigt Luft durch die Kapillare C.

Das Hg fällt in L, und steigt in D und F. So wird Luft in F hinausgestossen in die Kapillare B und durch

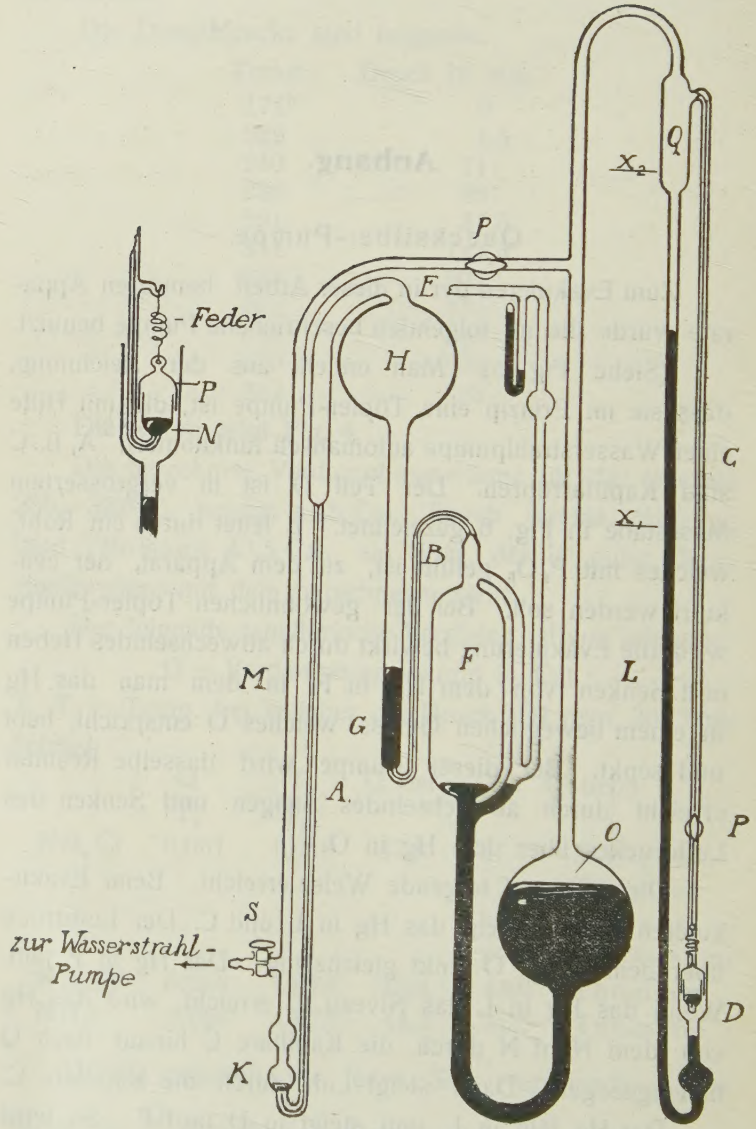

Fig. 5.

das Hg in G nach H. Wenn das Hg in L das Niveau x_1 erreicht, dann ist sein Niveau in D am unteren Rande des umgekehrten Napfes P, und schliesst so den Eintritt nach C. Da Luft durch C gesaugt wird, wird P in das Hg hineingezogen, welches überfliesst und N füllt. Die Luftzufuhr wird so abgesperrt und das Hg steigt wieder in L, C, und O, fällt in D und F, und der Prosses wiederholt sich.

H erhält ein so grosses Volumen, dass der Druck, welcher von der von F herüber getriebenen Luft ausgeübt wird, das Hg in G nicht zurücktreibt nach F, bevor die Luft in H durch A. K, und S gesaugt ist.

Der Hahn bei P reguliert die Geschwindigkeit mit welcher die Luft in den Apparat eintritt. Der Hahn bei R reguliert die Geschwindigkeit der Evakuirung von O und Q.

Man kann zu beliebiger Zeit zu pumpen aufhören wenn man den Hahn S schliesst. Die Periode der Pumpe hängt zum grossen Teil von der Länge von C ab.

Cirka 69 cm. stellte sich als genügend lang heraus. Ein vollkommener Kreislauf wird in 30 bis 60 Sekunden ausgeführt, kann aber durch Regulierung der Hähne P und R beliebig verzögert werden. Die Pumpe hat sich in jeder Beziehung als ausgezeichnet erwiesen. Der Hauptvorteil ist, dass die äussere Luft nicht durch das zum pumpen verwendete Hg hindurchstreicht wie bei anderen automatische Hg Pumpen nach dem Sprengel-System.

Oxydation des Hg und Einführung von Staub in den Apparat ist so vermieden.

(Diese neue Quecksilber-Luftpumpe ist zum Deutschen Reichspatent angemeldet).

Lebenslauf.

Ich, F. M. G. Johnson, Sohn des Versicherungs-Agenten C. R. G. Johnson, bin den 31. Oktober 1882 in Montreal (Kanada) geboren. Ich besuchte bis zum Jahre 1900, The High School, Montreal.

Im September 1900 trat ich in die dortige Universität (Mc Gill University) ein.

Im April 1904 erlangte ich den Grad „Bachelor of Science". Im April 1905 erhielt ich den Grad „Master of Science" und eine 1851-Exhibition-Scholarschip von der Kommission für die Exhibition of 1851 London.

Im Herbst trat ich in das University College, London ein, und arbeitete bis August 1906 im Chemischen Laboratorium von Prof. Sir Wm. Ramsay. Im März 1906 bestand ich das Examen des chemischen Instituts London (Institute of Chemistry) und erhielt den Rang „associate Institute of Chemistry". Seit Herbst 1906 bin ich an der Universität Breslau immatrikuliert. Am 4. Mai 1908 bestand ich die Verbandsprüfungen; am 1. Juli 1908 das Examen Rigorosum.